

**Bibliographic Information**

**Secondary nonaqueous electrolyte batteries.** Suzuki, Takashi; Nagura, Hideaki; Harada, Yoshiro. (Fuji Electrochemical Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1999), 8 pp. CODEN: JKXXAF JP 11097059 A2 19990409 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 97-255455 19970919. CAN 130:239929 AN 1999:231384 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u> <u>No.</u>	<u>Kind</u> <u>Date</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
JP 11097059 1997-255455	A2 19970919	19990409	JP

Priority Application

JP 1997-255455	19970919
----------------	----------

**Abstract**

The batteries use Li intercalating electrodes and a nonaq. electrolyte, where the electrolyte contains 2-methyl-1,3-butadiene or styrene 1-10 mM and bromobenzene 0.1-5 mM.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-97059

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月9日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-255455

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月19日

(71) 出願人 000237721

富士電気化学株式会社  
東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 鈴木 貴志

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(72) 発明者 名倉 秀哲

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(72) 発明者 原田 吉郎

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 一色 健輔 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 過充電及び過放電による正負極表面上への金属リチウムの電析を防止するとともに、電解液の分解反応を抑止し、これにより電池の破裂を未然に防止し得るリチウム二次電池を提供する

【解決手段】 リチウムの吸蔵・放出可能な正極及び負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、非水電解液中に、ブロムベンゼンを0.1～5 mmol/lの範囲で添加するとともに、2-メチル-1,3-ブタジエンあるいはスチレンのいずれか1種類の単量体を1～10 mmol/lの範囲で添加すると、2-メチル-1,3-ブタジエン又はスチレンが過充電及び過放電時に、電析リチウムと反応したブロムベンゼンによって重合し、これらの重合膜がシャットダウン効果の役割を果たして、電池の破裂等の危険性を未然に回避できるようになる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムの吸蔵・放出可能な正極及び負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、前記非水電解液中には、2-メチル-1, 3-ブタジエン及びスチレンから選ばれる1種類の単量体が1~10mmol/lの範囲で添加され、且つブロムベンゼンが0.1~5mmol/lの範囲で添加されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、過充電による弊害を防止したリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム金属を負極に用いないタイプのリチウム二次電池は、充放電サイクル中での容量劣化が少なく優れた耐久性を示すことで注目されている。これは正極及び負極に、リチウムの吸蔵・放出が可逆的に行われる材料を用いているためで、充放電過程においてリチウムとの複合化合物が可逆的に形成されることを利用したものである。

【0003】例えば、炭素材料を負極に用いたリチウム二次電池を例にとって説明すると、当該炭素材料の負極と十分な量のリチウムを含有する正極とをセパレータを介して組合せて、非水電解液を用いて電池を構成した場合、この電池は放電状態で組立てが完了されることになる。このため、この種の電池は、組立て後に充電しないと放電可能状態にならない。そして、この電池に対して第1サイクル目の充電を行うと、正極中のリチウムは電気化学的に負極炭素質材料の層間にドーブされる。次に放電を行うと、ドーブされていたリチウムは脱ドーブし、再び正極中にもどる。

【0004】従ってこの炭素材料を用いた電池の負極電位は、通常放電を行うとリチウムイオンが放出されて貴な方向に移行し、充電を行うとリチウムイオンが吸蔵されて卑な方向へ移行する。なお、この場合、負極電位はリチウム金属電位に達することは無いが、この種の電池にあっても過充電により、以下の問題が生ずる。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

## ①過充電による問題

電池を充電する際、充電器の突然の故障により電池へ一時的に大電流が流れたり、電池が充電終止電圧に達してもなお通電状態が続く場合がある。このような過充電状態にある電池の負極電位が、リチウム金属電位よりも卑に達すると、リチウム金属が負極であるリチウム吸蔵体上に析出する。この時、正極にインターカレートされていたリチウムがすべて放出された場合、正極では溶媒分解が起こる。この溶媒分解反応は気体発生を伴うため電解液が劣化し、電池の内圧が上昇する。このため、電池が破裂に至る虞があり非常に危険である。また、負極で

は前述したように電解液中の電解質が還元されてリチウム金属が析出することになるが、この析出形態はデンドライト状であるため、電析リチウムがセパレータを貫通して内部短絡を起こし、その後は電池として作動不能になる他、この電池が破裂に至る虞もある。

## 【0006】②過放電による問題

このタイプの電池を複数個接続して用いるとき、放電容量の異なる電池が混在している場合を考えると、放電容量の少ない電池は放電容量の大きな電池によって強制放電されることになる。強制放電されている電池は、この状態が続くと正極・負極が転極するに至り、正極上に金属リチウムが析出する。前述したように電析リチウムはデンドライト状に成長し、これがセパレータを貫通して内部短絡を起こし、破裂に至る虞もある。また、この時、負極に吸蔵されていたリチウムが全て放出されると、負極では電解液の分解が起こり、この分解反応は気体発生を伴うため、電池の内圧が上昇して破裂に至る虞があり、非常に危険である。

【0007】本発明は、以上のような過充電及び過放電による問題を解決するものであって、その目的は、過充電及び過放電による正負極表面上への金属リチウムの電析を防止するとともに、電解液の分解反応を抑止し、これにより電池の破裂を未然に防止し得るリチウム二次電池を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明は、リチウムを含んだ正極と、炭素質材料から成る負極と、非水電解液を備えた非水電解液二次電池において、前記非水電解液中には、2-メチル-1, 3-ブタジエン及びスチレンから選ばれる1種類の単量体が1~10mmol/lの範囲で添加され、且つブロムベンゼンが0.1~5mmol/lの範囲で添加されていることを特徴としている。

【0009】上記ブロムベンゼンは、有機溶媒中でリチウム金属と反応し、フェニルリチウムを形成することが知られている。一方、上記フェニルリチウムは2-メチル-1, 3-ブタジエン又はスチレンと反応し、アニオン重合的の反応機構を経由し、これらを単量体とする重合物を形成する。

【0010】なお、本発明のブロムベンゼン及び2-メチル-1, 3-ブタジエン又はスチレンの添加量は、少なすぎると後述するシャットダウン効果が十分に得られず、また多すぎると電池の内部抵抗が増加して放電終止電圧に達するまでに得られる連続放電時間が短くなるので、前記添加量範囲に限定される。

【0011】この場合、正極材料としては、この種の電池に使用されるものであれば如何なるものであってもよいが、特に十分な量のリチウムを含んだ材料を用いることが好ましい。例えば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  や、一般式  $\text{LiMO}_2$  (ただし、MはCo、Niの少なくとも一種を表

す。従って、例えば $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 等)で表される複合金属酸化物、リチウムを含んだ層間化合物等が好適である。

【0012】負極材料としては、可逆的なリチウムの吸蔵・放出が可能な材料であれば如何なるものであってもよいが、例示するのであれば、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、ガラス状炭素等に代表される炭素質材料や、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Li}_2\text{SnO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ 等に代表されるような遷移金属酸化物も適用可能である。

【0013】非水電解液としては、有機溶媒と電解質を適宜組み合わせ調整されるが、これら有機溶媒と電解質もこの種の電池に用いられるものであれば、いずれも使用可能である。例示するならば、有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジオキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、等である。また、電解質としては $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCl}$ 等である。

【0014】以上の構成によれば、電解液中に添加したブロムベンゼン及び2-メチル-1,3-ブタジエンは、過充電時及び過放電時において図1に示すように以下のような反応をする。

【0015】即ち、ブロムベンゼンは、過充電又は過放電により負極又は正極表面上に金属リチウムが少しでも析出すると、この電析リチウムと容易に反応し、フェニルリチウムを生成する(図中(a)参照)。このフェニルリチウムは2-メチル-1,3-ブタジエンに電子を供与して(図中(b)参照)、アニオン重合開始材の役割を果たし、図中(c)の様な化合物を生成する。その後、アニオン重合的な反応機構により、2-メチル-1,3-ブタジエンは最終的に、図中(d)のような重合体(ポリイソプレン)を生成すると考えられる。

【0016】従って、リチウムが電析した電極表面は、この重合体で被覆されることになり、電池の内部抵抗が増大し、電流が非常に流れ難くなる。このようにこの重合体は、一種のシャットダウン効果を持った皮膜として働くため過充電時及び過放電時において、電池にそれ以上の電流が流れ続けることを抑制し、電池の破裂を未然に防ぐことが可能になった。

【0017】なお、これまでは2-メチル-1,3-ブタジエンの場合を例にとって説明したが、スチレンの場合も図2中の(a)~(d)に示されるように、2-メチル-1,3-ブタジエンの場合と同様な反応機構によってリチウムが電析した電極上にポリスチレン重合体の皮膜を形成する。この皮膜も一種のシャットダウン効果を持った皮膜として働くため、過充電時及び過放電時に

において、電池にそれ以上の電流が流れ続けることを抑制し、電池の破裂・発火を未然に防ぐことが可能になる。

【0018】

【発明の実施の形態】

【実施例】以下に、本発明の実施例を図面を用いて詳細に説明する。図3は本発明による単3型巻回式リチウム二次電池の構造を示す。同図において1は正極であり、この正極1の帯状正極シートは、正極活物質としての $\text{LiCoO}$ と導電材としてのカーボン粉末と結着剤としてのPTFEの水性ディスパージョンとを、それぞれ重量比で100:10:10の割合で混合して水でペースト状に混練したものを合剤にして、厚さ30 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔でなる集電体の両面に塗着した後、乾燥、圧延し、所定の大きさに切断して作製し、このシートの合剤の一部をシートの長手方向に対して垂直に掻き取り、露出した集電体上にチタン製正極リード板をスポット溶接して取りつけて正極板1とした。

【0019】上記活物質の $\text{LiCoO}_2$ は酸化コバルト( $\text{CoO}$ )と炭酸リチウム( $\text{LiCO}$ )をモル比で2:1に混合し、空气中で900 $^{\circ}\text{C}$ 、9時間加熱したものをを用いた。また上記の材料の混合比率のうちPTFEの水性ディスパージョンの割合はそのうちの固形分の割合である。

【0020】2は炭素材料でなる負極で、帯状負極シートは市販の石炭系ピッチコークス粉末と結着剤のPTFEの水性ディスパージョンを重量比で100:5の割合で混練したものを合剤にして、集電体としてのニッケル製エキスパンドメタルに圧入し、乾燥後所定の大きさに切断して作製した。芳香族炭化水素を含有させる場合は、炭素質材料に種々の割合で混合させ、同様な方法によって混練して負極シートを完成した。このシートの合剤の一部を長手方向に対して垂直に掻き取り、露出した集電体上にニッケル製負極リード板をスポット溶接により取りつけて負極とした。なおPTFEの比率は上記と同様固形分の割合である。

【0021】これら正極1と負極2をポリプロピレン製の多孔質フィルムセパレータ3を介して渦巻き状に巻回し、ケース4内に挿入した後、チタン製リード5をステンレス製封口板6にスポット溶接した。7はアルミニウム製の正極キャップ兼正極端子で予め封口板6にスポット溶接してある。また負極リード板11は負極端子を兼ねたケース4の円形底面の中心位置にスポット溶接した。8はポリプロピレン製の絶縁板であり、9は同じくポリプロピレン製の絶縁ガスケットである。10は電池に異常が起きて、電池内圧が上昇した場合に内部のガスを外部へ放出すべく取り付けられている安全弁である。12はポリプロピレン製絶縁底板で、巻回時に生じる空間Aと同面積になるように穴が開いている。

【0022】以上の操作の後、電解液(2.3ml)を注入して封口した。用いた電解液は、エチレンカーボネ

5

ートとジエチルカーボネートとが体積比1:1にて混合されている混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  が1 (mol/l) になるように溶解されているものを用いた。なお、電解液には種々の濃度でブロムベンゼンと2-メチル1,3-ブタジエンとを、あるいはブロムベンゼンとスチレンとを溶解させた。これらの比率は下記の表1~12に示されている通りである。また、この完成電池のサイズは単3形(14.5φmm×50mm)である。

【0023】[充放電テスト]このように試作した電池に対して上限電圧4.2V、下限電圧2.5Vとして4 10 00mAの定電流/定電圧充電を3時間行い、放電は4 00mAの定電流で行う充放電テスト実施し、この時に\*

表1

ブロムベンゼンの添加量 (mmol/l)	2-メチル-1,3-ブタジエン を0.9mmol/l添加した 電池の容量(mAh)	過充電試験 の結果 (判定)
0	495	×
0.09	465	×
0.1	447	×
2	423	×
5	411	×
6	392	×
7	388	×

6  
\*得られた放電容量を計測した。これらの結果は下表1~12中に示してある。ここで、表1~6はブロムベンゼンと2-メチル1,3-ブタジエンとを溶解した電解液を用いた電池を示し、表7~12はブロムベンゼンとスチレンとを溶解させた電解液を用いた電池を示している。

【0024】また、これらの電池を再び400mAの定電流で充電し続けて人為的に過充電状態を作り、8時間後に電池の破裂の有無を確認するテストを行った。この結果も、同じく下表1~12中に示してある。

【0025】

【表1】

【0026】

※ ※【表2】

表2

ブロムベンゼンの添加量 (mmol/l)	2-メチル-1,3-ブタジエン を1mmol/l添加した 電池の容量(mAh)	過充電試験 の結果 (判定)
0	462	×
0.09	442	×
0.1	431	○
2	415	○
5	407	○
6	395	○
7	392	○

【0027】

★ ★【表3】

表3

ブロムベンゼンの添加量 (mmol/l)	2-メチル-1,3-ブタジエン を5mmol/l添加した 電池の容量(mAh)	過充電試験 の結果 (判定)
0	440	×
0.09	427	×
0.1	420	○
2	410	○
5	405	○
6	397	○
7	395	○

【0028】

☆ ☆【表4】

7  
表4

ブドウ糖の添加量 (mmol/l)	2-メル-1,3-ブドウ糖 を10mmol/l添加した 電池の容量(mAh)	過充電試験 の結果 (判定)
0	426	×
0.09	418	×
0.1	413	○
2	406	○
5	403	○
6	398	○
7	397	○

8

【0029】

\* \* 【表5】

表5

ブドウ糖の添加量 (mmol/l)	2-メル-1,3-ブドウ糖 を11mmol/l添加した 電池の容量(mAh)	過充電試験 の結果 (判定)
0	398	×
0.09	393	×
0.1	389	○
2	383	○
5	381	○
6	377	○
7	377	○

【0030】

\* \* 【表6】

表6

ブドウ糖の添加量 (mmol/l)	2-メル-1,3-ブドウ糖 を15mmol/l添加した 電池の容量(mAh)	過充電試験 の結果 (判定)
0	370	○
0.09	368	○
0.1	365	○
2	360	○
5	359	○
6	356	○
7	357	○

【0031】

\* \* 【表7】

表7

ブドウ糖の添加量 (mmol/l)	ブドウ糖 を0.9mmol/l添加した 電池の容量(mAh)	過充電試験 の結果 (判定)
0	489	×
0.09	459	×
0.1	441	×
2	418	×
5	406	×
6	387	×
7	383	×

【0032】

☆ ☆ 【表8】

9  
表8

ブタモンセンの添加量 (mmol/l)	スリッ を1mmol/l添加した 電池の容量(mAh)	過充電試験 の結果 (判定)
0	456	×
0.09	437	×
0.1	425	○
2	410	○
5	402	○
6	390	○
7	387	○

10

【0033】

\* \* 【表9】

表9

ブタモンセンの添加量 (mmol/l)	スリッ を5mmol/l添加した 電池の容量(mAh)	過充電試験 の結果 (判定)
0	435	×
0.09	422	×
0.1	415	○
2	405	○
5	401	○
6	392	○
7	390	○

【0034】

\* \* 【表10】

表10

ブタモンセンの添加量 (mmol/l)	スリッ を10mmol/l添加した 電池の容量(mAh)	過充電試験 の結果 (判定)
0	421	×
0.09	413	×
0.1	408	○
2	401	○
5	400	○
6	393	○
7	392	○

【0035】

\* \* 【表11】

表11

ブタモンセンの添加量 (mmol/l)	スリッ を11mmol/l添加した 電池の容量(mAh)	過充電試験 の結果 (判定)
0	393	×
0.09	388	×
0.1	384	○
2	379	○
5	376	○
6	372	○
7	372	○

【0036】

☆ ☆ 【表12】

11  
表12

ブロムベンゼンの添加量 (mmol/l)	スチレン を15mmol/l添加した 電池の容量(mAh)	過充電試験 の結果 (判定)
0	365	○
0.09	363	○
0.1	360	○
2	356	○
5	355	○
6	351	○
7	352	○

12

【0037】即ち、表1～12に示されているように、電解液中にブロムベンゼンと2-メチル1, 3-ブタジエンとを溶解した電池、あるいはブロムベンゼンとスチレンとを溶解させた電池の中でも400 (mAh) 以上の容量を確保し、なおかつ破裂が認められなかった電池は、ブロムベンゼンが0.1～5mmol/lの範囲で添加されるとともに、2-メチル1, 3-ブタジエンあるいはスチレンのいずれかが単体で1～10mmol/lの範囲で添加されている電池のみであった。

【0038】ここで、ブロムベンゼンと2-メチル1, 3-ブタジエン、あるいはブロムベンゼンとスチレンとの添加物を全く溶解させていない電解液を用いた他は、同様にして別途に作製した電池の充放電テストを行ったところ、520 (mAh) という高容量が得られはしたが、過充電テストでは破裂が認められた。

【0039】なお本発明の電池は、この実施例のスパイラル（巻回式）型電池のみならず、コイン型等の扁平型電池にも適用可能なことは勿論である。

【0040】

【発明の効果】以上実施例によって詳細に説明してきたように、本発明に係るリチウム二次電池においては、2-メチル1, 3-ブタジエン又はスチレンが過充電及び過放電時に、電析リチウムと反応したブロムベンゼンによって重合し、これらの重合膜がシャットダウン効果の役割を果たすことによって、電池の破裂等の危険性を未然に回避することが可能となり、この種の二次電池の安全性を向上させることが可能になった。

\* 【0041】

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】電解液中に添加したブロムベンゼンと2-メチル1, 3-ブタジエンとの過充電時及び過放電時における反応を説明する図である。

【0043】

【図2】電解液中に添加したブロムベンゼンとスチレンとの過充電時及び過放電時における反応を説明する図である。

【0044】

【図3】本発明を適用した単三型のスパイラルリチウム二次電池の断面図である。

【0045】

【符号の説明】

1 正極

2 負極

3 多孔質フィルムセパレータ

30 4 ケース

5 チタン製リード

6 封口板

7 正極キャップ兼正極端子

8 絶縁板

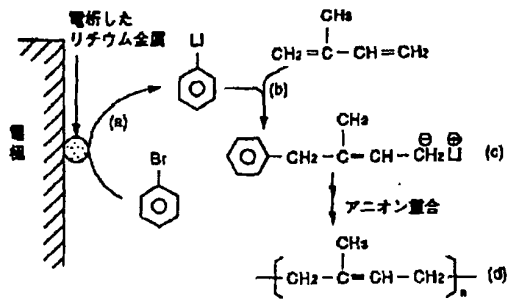
9 絶縁ガスカート

10 安全弁

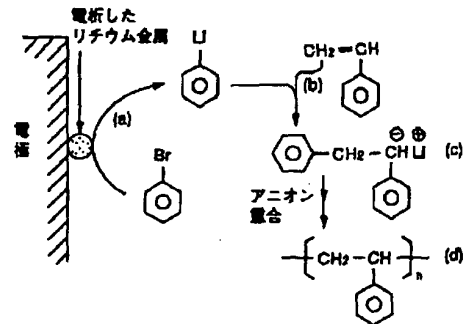
11 負極リード板

12 絶縁底板

【図1】



【図2】



【図3】

